

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-89786

(P2003-89786A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/141		C 0 1 B 33/141	
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-284336 (P2001-284336)

(22) 出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19)

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 前島 邦明

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内

(72) 発明者 宮部 慎介

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内

(72) 発明者 坂本 剛

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨剤用高純度コロイダルシリカ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 シリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、水晶基板等の電子材料の研磨加工に用いることのできる、極めて少量の金属不純物量の、且つ低コストで製造できる高純度コロイダルシリカ及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 シリカ当たりのアルカリ金属含有量が50 ppm以下であって、且つシリカ当たりのCu又はZnの含有量が、それぞれ100 ppb又は1000 ppb以下のコロイダルシリカある。これは、珪酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂とを接触させて、活性珪酸水溶液を調製した後、この活性珪酸水溶液とキレート樹脂とを接触させて金属不純物を除去し、更に必要に応じてキレート化剤や酸化剤を添加するなどし、続いて有機アルカリを使用してコロイド粒子を成長させ、限外濾過によりシリカを濃縮することにより提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリカ当たりのアルカリ金属含有率が50ppm以下であって、且つシリカ当たりのCuまたはZnの含有率が、それぞれ100ppb以下または1000ppb以下であることを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカ。

【請求項2】シリカ当たりのアルカリ金属含有率が50ppm以下であって、且つシリカ当たりのCuまたはZnの含有率が、それぞれ50ppb以下または500ppb以下であることを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカ。

【請求項3】シリカ当たりのアルカリ金属含有率が50ppm以下であって、且つシリカ当たりのCrまたはCaまたはMgまたはFeの含有率が、それぞれ200ppb以下または5000ppb以下または5000ppb以下または5000ppb以下であることを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカ。

【請求項4】シリカの粒子径が5～150nmであり、かつシリカの濃度が10～60重量%であることを特徴とする請求項1から3記載の研磨剤用コロイダルシリカ。

【請求項5】珪酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂とを接触させ、活性珪酸水溶液を調整し、次いでこの活性珪酸水溶液とキレート樹脂とを接触させた後、有機アルカリを添加してコロイド粒子を成長させ、続いてシリカを濃縮することを特徴とする請求項1から4記載のコロイダルシリカの製造方法。

【請求項6】珪酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂とを接触させ、活性珪酸水溶液を調整し、次いでこの活性珪酸水溶液に酸化剤を添加溶解した後、キレート樹脂と接触させ、次いで有機アルカリを添加してコロイド粒子を成長させ、続いてシリカを濃縮することを特徴とする請求項1から4に記載のコロイダルシリカの製造方法。

【請求項7】珪酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂とを接触させ、活性珪酸水溶液を調整し、次いでこの活性珪酸水溶液とキレート樹脂とを接触させた後、キレート化剤またはキレート化剤と酸化剤を添加溶解した後、有機アルカリを添加してコロイド粒子を成長させ、続いて限外濾過によりシリカを濃縮すると同時にキレート化された金属不純物を除去することを特徴とする請求項1から4記載のコロイダルシリカの製造方法。

【請求項8】請求項1から4に記載のコロイダルシリカを含有する電子材料用研磨剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、水晶基板等の電子材料の研磨加工に用いることのできる高純度のコロイダルシリカに関し、通常の珪酸アルカリ水溶液を原料とした低コストな製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より市販の珪酸アルカリを原料として製造されるコロイダルシリカは、シリコンウエハの研

磨剤、ブラウン管製造における蛍光体の接着バインダー、電池中の電解液のゲル化剤および揺変や飛散防止剤など様々な用途に用いられてきた。しかし珪酸アルカリを原料としたコロイダルシリカは、原料の珪酸アルカリ水溶液に含まれるアルカリ金属、Fe、Cr、Ni、Cu等を含むし、シリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、水晶基板等の電子材料の研磨剤としては不適な材料であった。特に半導体シリコンウエハの研磨加工時、研磨剤中に存在する金属、特にNaはウエハ内部に深く拡散し、Cuはウエハ表面に強く固着し、ウエハ品質を劣化させ、該ウエハによって形成された半導体デバイスの特性を著しく低下させるという事実が明らかとなった。また、例えばシリコンウエハの研磨加工時には加工しない部位にも研磨材が接触しており、そのような部位でも研磨剤のアルカリ成分によるシリコンの腐食は進行しており、特に研磨材の流動の少ない部分では研磨剤の濃縮や乾燥も進行している。研磨加工後洗浄乾燥するとこの部位が白色のシミとして現れてくる。このシミの発生はウエハの製品歩留まりを低下させ、その対策としての過度の洗浄はラインスピードの障害となる。このシミの発生にはアルカリ金属が原因と推定される。そのため金属性不純物の混入を嫌う分野においては、これら金属性不純物を実質的に含まない高純度なシリカ原料から製造された高価なコロイダルシリカ製品を使用していた。

【0003】高純度の珪酸アルカリ水溶液を製造する方法は既にいくつか提案されている。特公昭41-3369号公報には、アルカリ金属珪酸塩を純水で希釈した後、H型カチオン交換樹脂に接触させて脱カチオンし、さらに酸を加えて強酸性とした後、再度H型カチオン交換樹脂およびOH型アニオン交換樹脂に接触させて脱カチオン脱アニオンし、アルカリを加えて加熱してシリカをコロイド化し、濃縮した後KOHを加えて珪酸カリ水溶液を得る方法が記載されている。また、四塩化珪素から製造されたヒュームドシリカや、酸洗されたシリカゲルなどの高純度のシリカ源をアルカリに溶かして高純度珪酸アルカリ水溶液を得る方法は公知の方法となっている。また、通常の珪酸アルカリ水溶液を用いてコロイダルシリカやシリカゲルを製造する工程で不純物を除去する方法は数多く提案されている。例えば特開平5-97422号公報には、高純度コロイダルシリカの製造方法として、珪酸アルカリ水溶液を純水で希釈した後、H型強酸性カチオン交換樹脂に接触させて脱アルカリし活性珪酸の水溶液を得、さらに酸を加えて強酸性とした後H型強酸性カチオン交換樹脂、OH型強塩基性アニオン交換樹脂に接触させ高純度の活性珪酸とした後、粒子成長させて高純度コロイダルシリカを製造する方法が記載されている。特開平4-231319号公報には、上記方法の酸と同時にシュウ酸を加える方法の記載がある。特開昭61-158810号公報には、珪酸アルカリ水溶液を純水で希釈した後、H型強

酸性カチオン交換樹脂に接触させて脱アルカリシ（活性珪酸の作成）、さらに酸を加えて強酸性とした後、限外濾過膜を用いて不純物を除去して得られたオリゴ珪酸溶液（高純度の活性珪酸）の一部に、アンモニアまたはアミンを加え加熱を行いヒールゾルを調製し、これに残りのオリゴ珪酸溶液を徐々に滴下し高純度シリカゾルを得る方法が記載されている。特開平4-2606号公報には、上記同様に酸処理した珪酸アルカリ水溶液を、H型強酸性カチオン交換樹脂、OH型強塩基性アニオン交換樹脂に接触させ、これにアルカリ金属水酸化物水溶液を加え60～150℃に加熱することにより安定な水性ゾル生成させ、さらに限外濾過膜を介して水を除き、次いでH型強酸性カチオン交換樹脂、OH強塩基性アニオン交換樹脂と接触させ、最後にアンモニアを加えてシリカ以外の多価金属酸化物を実質的に含まない安定な水性シリカゾルを生成する方法が記載されている。いずれの方法も酸性にした珪酸溶液をイオン交換樹脂に接触させて不純物イオンを除去する手段が基本になっている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公41-3369号公報、特開平5-97422号公報、特開平4-231319号公報、特開昭61-158810号公報、特開平4-2606号に記載の方法では工程が煩雑に長いばかりでなく、希薄な珪酸液を強酸性にするために大量の酸を使用しなくてはならず、その酸を後工程で除去しなくてはならず、そのアニオン交換法による除去では樹脂の再生にまた数倍のアルカリを必要とし、コスト的に問題がある。また、特開平7-291614号公報には、含水珪酸塩を酸と接触させて、含水シリカを生成させ、生成した含水シリカを酸および／または水で洗浄した後アミン系アルカリに分散させた液に酸を添加しつつ、コロイダルシリカを生成させる方法が記載されている。しかしこの方法で得られるコロイダルシリカはアルカリ金属含有量は1ppm以下に抑えることができるが、Fe、Cr、Ni、Cuなどの遷移金属を除去することはできず、また、含水シリカを酸で洗浄する工程で前記同様大量の酸を使用する問題がある。また、四塩化珪素から製造されたヒュームドシリカや珪酸エステルから得られたシリカ、酸洗いされたシリカゲルなどの高純度のシリカ源をアルカリに溶かして高純度珪酸アルカリ水溶液を得る公知の方法は、シリカ原料のコストが高すぎて、そのような珪酸アルカリ水溶液は限られた用途にしか使用できない。このように、これまでNa、Kのようなアルカリ金属、Fe、Cr、Ni、Cuなどの遷移金属およびCa、Mgのようなアルカリ土類金属の含有量の少ない研磨剤用のコロイダルシリカは見出されていない。したがって本発明の目的は、シリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、水晶基板等の電子材料の研磨加工に用いることのできる高純度のコロイダルシリカを提供することにある。またこのような高純度のコロイダルシリ

カを低コストで製造する方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、上記のような従来の課題を解決することができた。すなわち本発明は、シリカ当たりアルカリ金属含有率が100ppm以下であって、且つシリカ当たりのCuまたはZnの含有率が、それぞれ100ppb以下または1000ppb以下であることを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカである。また本発明は、シリカ当たりアルカリ金属含有率が100ppm以下であって、且つシリカ当たりのCuまたはZnの含有率が、それぞれ50ppb以下または500ppb以下であることを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカである。また本発明は、シリカ当たりアルカリ金属含有率が100ppm以下であって、且つシリカ当たりのCrまたはCaまたはMgまたはFeの含有率が、それぞれ200ppb以下または5000ppb以下または5000ppb以下または5000ppb以下であることを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカである。また本発明は、シリカ当たりのアルカリ金属含有率が100ppm以下であって、且つシリカ当たりのCuまたはZnの含有率が、それぞれ100ppb以下または1000ppb以下である、またシリカ当たりのアルカリ金属含有率が100ppm以下であって、且つシリカ当たりのCuまたはZnの含有率が、それぞれ50ppb以下または500ppb以下である、またシリカ当たりのアルカリ金属含有率が100ppm以下であって、且つシリカ当たりのCrまたはCaまたはMgまたはFeの含有率が、それぞれ200ppb以下または5000ppb以下または5000ppb以下または5000ppb以下であるコロイダルシリカであって、且つシリカの粒子径が5～150nmであり、且つシリカの濃度が10～60重量%であることを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカである。

【0006】また本発明は、珪酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂とを接触させ、活性珪酸水溶液を調製し、次いでこの活性珪酸水溶液とキレート化樹脂とを接触させた後、有機アルカリを添加して加熱しコロイド粒子を成長させ、続いて限外濾過等の常法を用いてシリカを濃縮することを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカの製造方法である。また本発明は、珪酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂とを接触させ、活性珪酸水溶液を調製し、次いでこの活性珪酸水溶液に酸化剤を添加溶解した後、キレート樹脂と接触させ、次いで有機アルカリを添加して加熱しコロイド粒子を成長させ、続いて限外濾過等の常法を用いてシリカを濃縮することを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカの製造方法である。また本発明は、珪酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂とを接触させ、活性珪酸水溶液を調製し、次いでこの活性珪酸水溶液に酸化剤を添加溶解した後キレート樹脂と接触させた後、キレート化剤またはキレート化剤と酸化剤を添加溶解した後、有機アルカリを添加して加熱しコロイド粒子を成長させ、続いて限外濾過によりシリカを濃縮する

と同時にキレート化された金属不純物を除去することを特徴とするコロイダルシリカの製造方法である。

【0007】また本発明は、シリカ当たりのアルカリ金属含有率が100ppm以下であって、且つシリカ当たりのCuまたはZnの含有率が、それぞれ100ppb以下または1000ppb以下である、またはシリカ当たりのアルカリ金属含有率が100ppm以下であって、且つシリカ当たりのCuまたはZnの含有率が、それぞれ50ppb以下または500ppb以下である、またはシリカ当たりのアルカリ金属含有率が100ppm以下であって、且つシリカ当たりのCrまたはCaまたはMgまたはFeの含有率が、それぞれ200ppb以下または5000ppb以下または5000ppb以下または5000ppb以下であるコロイダルシリカであって、且つシリカの粒子径が5~150nmであり、且つシリカの濃度が10~60重量%であることを特徴とする研磨剤用コロイダルシリカを含有する電子材料用研磨剤組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに説明する。まず、原料として用いる珪酸アルカリ水溶液としては、通常水ガラス（水ガラス1号~4号等）と呼ばれる珪酸ナトリウム水溶液が好適に用いられる。このものは比較的安価であり、容易に手に入れることができる。また、Naイオンを嫌う半導体用途の製品を考慮すると珪酸カリウム水溶液は高純度化の対象にふさわしい。固体状のメタ珪酸アルカリを水に溶かして珪酸アルカリ水溶液を調製する方法もある。メタ珪酸アルカリは晶析工程を経て製造されるため、不純物の少ないものがある。珪酸アルカリ水溶液は、必要に応じて水で希釈して使用する。

【0009】本発明で使用するカチオン交換樹脂は、公知のものを適宜選択して使用することができ、とくに制限されない。珪酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂との接触工程は、例えば珪酸アルカリ水溶液をシリカ濃度3~10重量%に水希釈し、次いでH型強酸性カチオン交換樹脂に接触させて脱アルカリし、必要に応じてOH型強塩基性アニオン交換樹脂に接触させて脱アニオンすることによって行うことができる。この工程により、活性珪酸水溶液が調製される。前記接触条件の詳細は、従来から既に様々な提案があり、本発明ではそれら公知のいかなる条件も採用することができる。

【0010】次に、この酸性を呈する活性珪酸水溶液とキレート樹脂とを接触させる。珪酸アルカリ水溶液はH<sup>+</sup>型樹脂でカチオン交換を行うと、珪酸アニオンと微量の不純物アニオン成分のため活性珪酸水溶液は酸性を呈する。活性珪酸水溶液がpH2~6の酸性であることは重要な条件で、このpH範囲でキレート樹脂の性能が好適になる。本発明で使用するキレート樹脂としては、スチレン系、アクリル系またはビリジン系の樹脂母体に、N-メチルグルカミン基、アミノリン酸基、ジチオカルバミン酸基、イミノジ酢酸基、またはビリジン基等の交換基を付加したものがあがるが、イミノジ酢酸基を有

するスチレン系樹脂が好ましい。本発明で使用するキレート樹脂の量は、カチオン交換樹脂の交換容量の1/10から1/30の交換容量となるように決めるのがよい。このようにするとカチオン交換樹脂とキレート樹脂を直列に連結して活性珪酸水溶液の製造と樹脂の再生を行うことが出来る。このような工業的生産性を無視すれば、シリカ1kgに対して100mg当量以上であればよい。また、本発明では活性珪酸水溶液に酸化剤を添加溶解した後、キレート樹脂と接触させる製造方法も適用できる。例えば3価のFeと2価のFeのように金属錯体の生成定数に違いがある場合、価数の変換で除去効率が改善できる場合がある。本発明で使用する酸化剤としては、過酸化水素が最終製品に不純イオンを残さないのが好ましいが、その他の過酸化物や、ペルオキソ酸塩、過塩素酸塩などの一般の酸化剤も使用できる。酸化剤の使用量は、おおむねシリカ1kgに対して0.5mg当量~10mg当量である。

【0011】また、本発明は、前記のキレート樹脂と接触させる工程の後に、活性珪酸水溶液にキレート化剤を添加溶解した後、コロイド粒子を成長させ、続いて限外濾過によりシリカを濃縮すると同時にキレート化された金属不純物を除去する工程を行い、キレート樹脂で捕捉されなかった金属種を更に除去する事が出来る。

【0012】本発明で使用するキレート化剤としては、金属の多座配位子として結合するものであれば、本発明の効果を損なわない限り、任意のものをを用いることができるが、(1)エチレンジアミン四酢酸およびその塩、(2)ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸およびその塩、(3)ジヒドロキシエチルエチレンジアミンおよびその二酢酸塩、(4)ジエチレントリアミン五酢酸およびその塩、(5)トリエチレンテトラミン六酢酸およびその塩、(6)ヒドロキシエチルイミノ二酢酸およびその塩、および(7)グルコン酸およびその塩、から選ばれることが好ましい。具体的には、(1)エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸三ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム、エチレンジアミン四酢酸三アンモニウム、エチレンジアミン四酢酸四アンモニウム、(2)ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸三ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸三アンモニウム、(3)ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸二ナトリウム、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸二アンモニウム、(4)ジエチレントリアミン五酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸五アンモニウム、ジエチレントリアミン五酢酸二ナトリウム鉄、ジエチレントリアミン五酢酸二アンモニウム鉄、(5)トリエチレンテトラミン六酢酸六ナトリウム、トリエチレンテトラミン六酢酸六アンモニウム、(6)ヒドロキシエチルイミノ二酢酸二ナトリウム、ヒ

ドロキシエチルイミノ二酢酸二アンモニウム、(7) グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウム、グルコン酸カルシウム、およびグルコン酸-6-リン酸三ナトリウム、等が挙げられる。また、ニトリロ三酢酸塩やグリシン、サリチル酸も好適である。これらのキレート化剤のなかではアルカリ金属を含まない「酸」型のものや「アンモニウム塩」型のものが好ましく使用できる。これらのキレート化剤は、結晶水を含むものであっても、無水物であってもよい。また、これらのキレート化剤は、2種類以上を併用することができ、その場合、任意の割合で併用することができる。キレート化剤の添加と同時に、上述の酸化剤を添加する方法も採用でき、Cr等の除去に効果がある。

【0013】本発明で使用されるキレート化剤の量は、原料の珪酸アルカリ水溶液に含まれる金属不純物の量をもとにして決めることができる。キレート化剤の種類や珪酸アルカリの品質によっても使用量は異なるが、珪酸アルカリ水溶液に含まれる金属不純物のうちA1は格段と量が多いのでこれを除去するかどうかでも、使用量は大変異なる。A1を対象にしない場合にはシリカ1kgに対して5mg当量、A1も対象にする場合にはシリカ1kgに対して20mg当量が最小量である。効果を高める場合には金属不純物の量の5倍当量まで添加するのが良く、従って目安となる使用量の範囲は、シリカ1kgに対して5mg当量~100mg当量である。

【0014】次いで、コロイド粒子の成長工程を行う。この成長工程では、常法の水酸化アルカリ金属は使用せず、有機アルカリを使用する。有機アルカリとしては、アミン、第4級アンモニウム水酸化物などの有機塩基を使用することができる。また、それらの珪酸アルカリ水溶液も使用することができる。特に第4級アンモニウム水酸化物はアミンより腐敗臭や毒性が低く、塩基度が強く好ましい。第4級アンモニウム水酸化物の中では、水酸化テトラメチルアンモニウムや水酸化トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム(別名、水酸化コリン)は重金属類に関して比較的高純度の製品が市販されているため、好ましく使用できる。この成長工程では、常法の操作が行われ、例えばコロイド粒子の成長のため、pHが8以上となるようアルカリ剤を添加し、60~240℃に加熱することができる。また、ビルドアップの方法をとり、pHが8以上の60~240℃の種ゾルに、活性珪酸を添加していく方法もある。また、希釈した珪酸アルカリ水溶液に活性珪酸を添加していくビルドアップの方法も可能である。いずれの方法を行なったとしても、シリカの粒子径が5~150nmになるように粒子成長を行う。粒子の分散状態は単分散でもよいし、2次凝集があってもよく、用途に応じて使い分けができる。粒子の形状は真球状であっても、非球形状であってもよく用途に応じて使い分けができる。

【0015】次に、シリカの濃縮を行うが、キレート化

剤を添加する上記の方法の時には、限外濾過による濃縮を行う。それ以外の場合には、水分の蒸発濃縮でもよいが、エネルギー的には限外濾過の方が有利であり、残存するアルカリ金属を除去する効果もある。

【0016】限外濾過によりシリカを濃縮するときには使用される限外濾過膜について説明する。限外濾過膜が適用される分離は対象粒子が1nmから数ミクロンであるが、溶解した高分子物質をも対象とするため、ナノメータ域では濾過精度を分画分子量で表現している。本発明では、分画分子量15000以下の限外濾過膜を好適に使用することができる。この範囲の膜を使用すると1nm以上の粒子は分離することが出来る。更に好ましくは分画分子量3000~15000の限外濾過膜を使用する。3000未満の膜では濾過抵抗が大きすぎて処理時間が長くなり不経済であり、15000を超えると、精製度が低くなる。膜の材質はポリスルホン、ポリアクリルニトリル、焼結金属、セラミック、カーボンなどあり、いずれも使用できるが、耐熱性や濾過速度などからポリスルホン製が使用しやすい。膜の形状はスパイラル型、チューブラー型、中空糸型などあり、どれでも使用できるが、中空糸型がコンパクトで使用しやすい。また、限外濾過工程が、キレート化された金属不純物の洗い出し除去をかねている場合、必要に応じて、目標濃度に達した後も純水を加えるなどして、更に洗い出し除去を行って、除去率を高める作業を行うこともできる。この工程でシリカの濃度が10~60重量%となるように濃縮するのがよい。

【0017】また、限外濾過工程の前後いずれかに、必要に応じてイオン交換樹脂による精製工程を加えることができる。例えば、H型強酸性カチオン交換樹脂に接触させて粒子成長工程で使ったアルカリや残存するアルカリ金属を除去することができ、OH型強塩基性アニオン交換樹脂に接触させて脱アニオンして精製することで、一層の高純度化を計ることができる。

【0018】以上のようにして、シリカの粒子径が5~150nmであり、且つシリカの濃度が10~60重量%である高純度の本発明の研磨剤用コロイダルシリカが得られる。これは金属不純物量が極めて少量であることから、半導体ウエハ等の電子材料の表面研磨加工時ウエハの品質を劣化させることがないという、研磨剤として優れた性質を有する。

【0019】本発明はまた、このコロイダルシリカを含む電子材料用研磨剤組成物である。即ち、本発明の電子材料用の研磨剤組成物は、この研磨剤用コロイダルシリカを1~15重量%、好ましくは1~10重量%の割合で含むコロイダルシリカの水性分散液である。本発明の電子材料用研磨剤組成物には、更に研磨対象材料の種類や研磨条件に応じて、その他のコロイド、例えばアルミナゾル、酸化セリウムゾル、酸化ジルコニウムゾルなどを加えることもでき、それらの微粒子粉体を加えることもできる。また、研磨面やパッドの濡れ性改善には、界



面活性剤や水溶性高分子を加えることができる。同様に、酸化剤、キレート剤、腐食防止剤、殺菌剤などを必要に応じて添加することができる。本発明の電子材料用研磨剤組成物が使用できる研磨対象材料は種々の電子材料であるが、特にシリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、又は水晶基板の研磨においてウエハの品質劣化を起こさない優れた特性を有する。

#### 【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1) 脱イオン水2810gにJIS3号珪酸ソーダ( $\text{SiO}_2$ : 28.8重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 9.7重量%、 $\text{H}_2\text{O}$ : 61.5重量%) 520gを加えて均一に混合しシリカ濃度4.5重量%の希釈珪酸ソーダを作成した。この希釈珪酸ソーダを予め塩酸によって再生したH型強酸性カチオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーライトIR120B) 1200mlのカラムに通して脱アルカリし、シリカ濃度3.7重量%でpH2.9の活性珪酸3800gを得た。この活性珪酸は、シリカ当たりのNaとKの含有率がそれぞれ80ppmと5ppmで、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ360ppb、2600ppb、1800ppb、11100ppb、18000ppb、28200ppbであった。次いで、この活性珪酸を予め塩酸によって再生したH型キレート樹脂(オルガノ(株)製アンバーライトIRC748) 100mlのカラムに通し、シリカ濃度3.0重量%でpH3.2の活性珪酸4650gを得た。この活性珪酸は、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ90ppb、780ppb、600ppb、6900ppb、9800ppb、12600ppbであった。キレート樹脂により金属イオンの低減が出来ることが確認できた。次いで、ビルドアップの方法をとり、コロイド粒子を成長させた。すなわち、得られた活性珪酸の一部580gに攪拌下20%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加えてpHを8.7とし、95℃に1時間保ち、残部の活性珪酸4070gを6時間かけて添加した。添加中は20%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加えてpHを10に保ち、温度も95℃を保った。添加終了後、95℃で1時間熟成を行い、放冷した。続いて、分画分子量6000の中空糸型限外ろ過膜(旭化成(株)製マイクロザUFモジュールSIP-1013)を用いてポンプ循環送液による加圧ろ過を行い、シリカ濃度30重量%まで濃縮し、コロイダルシリカ約450gを回収した。このコロイダルシリカはシリカの粒子径が15nmで、シリカ当たりのNaとKの含有率がそれぞれ13ppmと1.2ppmで、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ90ppb、780ppb、600ppb、6900ppb、9800ppb、12600ppbであった。キレート樹脂との接触および有機アルカリの使用により金属イオンの少ないコロイダルシリカが得られた。

(実施例2) 脱イオン水2810gにJIS3号珪酸ソーダ( $\text{SiO}_2$ : 28.8重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 9.7重量%、 $\text{H}_2\text{O}$ : 61.5重量%) 520gを加えて均一に混合しシリカ濃度4.5重量%の希釈珪酸ソーダを作成した。この希釈珪酸ソーダを予め塩酸によって再生したH型強酸性カチオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーライトIR120B) 1200mlのカラムに通して脱アルカリし、シリカ濃度3.7重量%でpH2.9の活性珪酸3800gを得た。この活性珪酸は、シリカ当たりのNaとKの含有率がそれぞれ80ppmと5ppmで、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ360ppb、2600ppb、1800ppb、11100ppb、18000ppb、28200ppbであった。次いで、3.5%希過酸化水素水1.1gを加えて均一に混合した。添加量はシリカ1kgに対して10mg当量になる。次いで、この活性珪酸を予め塩酸によって再生したH型キレート樹脂(オルガノ(株)製アンバーライトIRC748) 100mlのカラムに通し、シリカ濃度3.0重量%でpH3.2の活性珪酸4650gを得た。この活性珪酸は、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ90ppb、470ppb、280ppb、6900ppb、9800ppb、9700ppbであった。キレート樹脂と酸化剤により金属イオンの低減が出来ることが確認できた。次いで、ビルドアップの方法をとり、コロイド粒子を成長させた。すなわち、得られた活性珪酸の一部580gに攪拌下20%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加えてpHを8.7とし、95℃に1時間保ち、残部の活性珪酸4070gを6時間かけて添加した。添加中は20%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加えてpHを10に保ち、温度も95℃を保った。添加終了後、95℃で1時間熟成を行い、放冷した。続いて、分画分子量6000の中空糸型限外ろ過膜(旭化成(株)製マイクロザUFモジュールSIP-1013)を用いてポンプ循環送液による加圧ろ過を行い、シリカ濃度30重量%まで濃縮し、コロイダルシリカ約450gを回収した。このコロイダルシリカはシリカの粒子径が15nmで、シリカ当たりのNaとKの含有率がそれぞれ13ppmと1.2ppmで、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ90ppb、470ppb、280ppb、6900ppb、9800ppb、9700ppbであった。酸化剤を加えてキレート樹脂と接触させ、有機アルカリを使用することにより金属イオンの少ないコロイダルシリカが得られた。

(実施例3) 8535gの脱イオン水に785gのエチレンジアミン四酢酸(EDTA)と680gの28%アンモニア水を加えて溶解し、EDTA-アンモニア水溶液を作成した。別途、脱イオン水216kgにJIS3号珪酸ソーダ( $\text{SiO}_2$ : 28.8重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 9.7重量%、 $\text{H}_2\text{O}$ : 61.5重量%) 40kgを加えて均一に混合しシリカ濃度4.5重量%の希釈珪酸ソーダを作成した。この希釈珪酸ソーダを予め塩酸によって再生したH

型強酸性カチオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーライトIR120B)120Lのカラムに通して脱アルカリし、シリカ濃度3.8重量%でpH2.9の活性珪酸300kgを得た。この活性珪酸は、シリカ当たりのNaとKの含有率がそれぞれ60ppmと3ppmで、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ360ppb、2600ppb、1800ppb、11100ppb、18000ppb、28200ppbであった。次いで、この活性珪酸を予め塩酸によって再生したH型キレート樹脂(オルガノ(株)製アンバーライトIRC748)12Lのカラムに通し、シリカ濃度3.5重量%でpH3.0の活性珪酸320kgを得た。この活性珪酸は、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ90ppb、780ppb、600ppb、6900ppb、9800ppb、12600ppbであった。キレート樹脂により金属イオンの低減が出来ることが確認できた。次いで、活性珪酸にキレート化剤として前記のEDTA-アンモニア水溶液770gを加えて均一に混合した。添加量はシリカ1kgに対して18mg当量になる。この活性珪酸の一部8kgに攪拌下脱イオン水22kgと50%水酸化コリン水溶液を加えてpHを9.0とし、98℃に1時間保ち、残部の活性珪酸312kgを12時間かけて添加した。添加中は50%水酸化コリン水溶液を加えてpHを1.0に保ち、温度も98℃を保った。添加終了後、98℃で1時間塾成を行い、50℃まで放冷して、分画分子量10000の中空糸型限外ろ過膜(旭化成(株)製マイクロザUFモジュールSLP-3053)を用いてポンプ循環送液による加圧ろ過を行い、シリカ濃度40%のコロイダルシリカ約28kgを回収した。このコロイダルシリカはシリカの粒子径が23nmで、シリカ当たりのNaとKの含有率がそれぞれ8ppmと0.6ppmで、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ40ppb、450ppb、300ppb、1000ppb、800ppb、8000ppbであった。キレート樹脂とキレート剤を併用し、有機アルカリを使用することにより金属イオンの少ないコロイダルシリカが得られた。

【0021】(実施例4)実施例3で使用した強酸性カチオン交換樹脂とキレート樹脂を直列に配管で連結し、常法に従って塩酸によって再生した。次いで、実施例3と同量の希釈珪酸ソーダをカラムに通して、シリカ濃度3.7重量%でpH2.9の活性珪酸310kgを得た。この活性珪酸は、シリカ当たりのNaとKの含有率がそれぞれ60ppmと3ppmで、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ90ppb、780ppb、600ppb、6900ppb、9800ppb、12600ppbであった。実施例3で作成したEDTA-アンモニア水溶液770gを活性珪酸に加えて均一に混合した。添加量はシリカ1kgに対して18mg当量になる。ついで、3.5%希過酸化水素水22gを加えて均一に混合した。添加量はシリカ1kgに対して2mg当量になる。実施例3で製造したシリカの粒子径が23nmでシリカ濃度40%の金属イオンの少ない

コロイダルシリカ3.2kgを脱イオン水約20kgで希釈し、攪拌下50%水酸化コリン水溶液を加えてpHを1.0とし、98℃に1時間保ち、前記のEDTA-アンモニア水溶液と希過酸化水素水を添加した活性珪酸311kgを12時間かけて添加した。添加中は50%水酸化コリン水溶液を加えてpHを1.0に保ち、温度も98℃を保った。添加終了後、98℃で1時間塾成を行い、50℃まで放冷して、分画分子量10000の中空糸型限外ろ過膜(旭化成(株)製マイクロザUFモジュールSLP-3053)を用いてポンプ循環送液による加圧ろ過を行い、シリカ濃度40%のコロイダルシリカ約32kgを回収した。このコロイダルシリカはシリカの粒子径が45nmで、シリカ当たりのNaとKの含有率がそれぞれ8ppmと0.6ppmで、シリカ当たりのCu、Zn、Cr、Ca、Mg、Feの含有率がそれぞれ40ppb、220ppb、80ppb、1000ppb、800ppb、4500ppbであった。キレート樹脂とキレート剤および酸化剤を併用し、有機アルカリを使用したことにより金属イオンの少ないコロイダルシリカが得られた。

【0022】(実施例5、比較例1)実施例3で製造したシリカの粒子径が23nmでシリカ濃度40%の金属イオンの少ないコロイダルシリカ(実施例5)と、比較例として市販のコロイダルシリカ(日本化学工業(株)製「シリカドール40L」、粒子径21nm、シリカ濃度40%、Na含有量4000ppm)を使用して、シリコンウエハの研磨試験を行った。コロイダルシリカはシリカ濃度10%となるように脱イオン水で希釈し、20%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加えてpHを10.5に合わせて研磨組成液とした。被加工体として6インチサイズの半導体デバイスウエハ(酸化膜付きシリコンウエハ)を選定し、これの表面平坦化ポリッシング加工を以下の方法に従い実施し、すぐに洗浄を行い、乾燥後のシミ付着の判定を行った。シミ付着は集光灯の照射中に、ウエハ基板の研磨裏面を目視で観察して判定した。それぞれ20枚の研磨加工ウエハを作成し、その結果、実施例5ではシミ付着のウエハは1枚も無く、比較例1ではごく僅かなシミ付着が20枚にあった。

(加工方法)

研磨装置: スピードファム(株)製 SH-24型

定盤回転数: 60rpm

ウエハ把持方式: 減圧吸引法

キャリアチャック真空度: 50mmHg

ウエハキャリア回転数: 120rpm

研磨パッド: ロデールニッタ社製 SUBA600

研磨組成液供給量: 60ml/分

研磨加工時間: 5分

被研磨物: 6インチ酸化膜付きシリコンウエハ

研磨後洗浄: 脱イオン水30秒

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、シリコンウエハ、化合



物半導体ウエハ、半導体デバイスウエハ、磁気ディスク基板、水晶基板等の電子材料の研磨加工に用いることのできる通常の珪酸アルカリ水溶液を原料とした低コストの高純度コロイダルシリカが提供される。本発明の製造

方法により得られたコロイダルシリカは、極めて少量の金属不純物量であることから、半導体ウエハ等の電子材料の表面研磨加工時ウエハの品質を劣化させることがない。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 3C058 AA09 CA01 CB10 DA02 DA12  
DA17  
4G072 AA28 CC13 DD05 DD06 DD07  
GG01 GG03 HH22 MM01 MM06  
RR01 RR05 RR12 SS01 TT19  
TT20 UU30

© EPODOC / EPO

PN - JP2003089786 A 20030328  
 PD - 2003-03-28  
 PR - JP20010284336 20010919  
 OPD- 2001-09-19  
 TI - HIGH-PURITY COLLOIDAL **SILICA** FOR POLISHING AGENT  
 IN - MAEJIMA KUNIAKI; MIYABE SHINSUKE; SAKAMOTO TAKESHI  
 PA - NIPPON CHEMICAL IND  
 IC - C09K3/14 ; B24B37/00 ; C01B33/141 ; H01L21/304

© WPI / DERWENT

TI - Colloidal **silica** for **abrasive** composition for polishing machine of electronic material such as silicon wafer, comprises preset amount of alkali metal and **copper** or zinc  
 PR - JP20010284336 20010919  
 PN - JP2003089786 A 20030328 DW200403 C09K3/14 008pp  
 PA - (NIPC ) NIPPON CHEM IND CO LTD  
 IC - B24B37/00 ; C01B33/141 ; C09K3/14 ; H01L21/304  
 AB - JP2003089786 NOVELTY - The colloidal **silica** comprises 50 ppm or less of alkali metal and **copper** (in ppb) (100) or zinc (1000).  
 - DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:  
 - (1) manufacturing method of colloidal **silica**; and  
 - (2) **abrasive** composition for electronic material, which comprises colloidal **silica**.  
 - USE - For **abrasive** composition for polishing machining of electronic material (claimed) such as silicon wafer, semiconductor wafer, semiconductor device wafer, **magnitic** disc substrate and quartz substrate.  
 - ADVANTAGE - The colloidal **silica** has high purity and small amounts of metal impurity. The manufacture of colloidal **silica** is cost-effective. The quality of the wafer subjected to polishing machining with **abrasive** composition using colloidal **silica**, is not degraded.  
 - (Dwg.0/0)  
 OPD- 2001-09-19  
 AN - 2004-025646 [03]

© PAJ / JPO

PN - JP2003089786 A 20030328  
 PD - 2003-03-28  
 AP - JP20010284336 20010919  
 IN - MAEJIMA KUNIAKI; MIYABE SHINSUKE; SAKAMOTO TAKESHI  
 PA - NIPPON CHEM IND CO LTD  
 TI - HIGH-PURITY COLLOIDAL **SILICA** FOR POLISHING AGENT  
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a high-purity colloidal **silica** usable for polishing processing of an electronic material such as a silicon wafer, a compound semiconductor wafer, a semiconductor device wafer, a **magnitic** disc substrate or a rock crystal substrate, containing a **trace** amount of metal impurities and producible at a low cost, and to provide a method for producing the colloidal **silica**.  
 - SOLUTION: The colloidal **silica** has  $\leq 50$  ppm alkali metal content bases on **silica** and  $\leq 100$  ppb or  $\leq 1,000$  ppb each content of **Fe** or Zn based on the **silica**. The colloidal **silica** is obtained by bringing an **aqueous** solution of an alkali **silicate** into contact with a cation exchange resin, preparing an **aqueous** solution of active silicic **acid**, then bringing the resultant **aqueous** solution of the active silicic **acid** into contact with a chelating resin, removing the metal impurities, as necessary, further adding a chelating agent or an oxidizing agent, or the like subsequently using an organic alkali, growing colloidal particles and concentrating the **silica** by ultrafiltration.  
 I - C09K3/14 ; B24B37/00 ; C01B33/141 ; H01L21/304